ünster i. W. 1927 No. 17

Phil. Diss

Chemie

Ueber die Phosphornitrilanilide und ihre Umsetzungen.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der **Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.**

vorgelegt von

Heinrich Wesselkock
Westkirchen i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1927.
Dekan: Herr Prof. Dr. v. Salis.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Die Kenntnis vom chemischen Verhalten der Tri- und Tetraphosphornitrilchloride ist durch die Arbeiten von G. Römer, Schäperkötter, Wissemann und Grimme im Chemischen Institut der Universität Münster wesentlich erweitert worden.

Von G. Römer[1]) wurde eine neue Darstellungsmethode der Phosphornitrilchloride ausgearbeitet. Ferner untersuchte er die Polymerisation der Phosphornitrilchloride, ihre Reaktionen mit primären und sekundären Aminen und ihre Reaktionen in Pyridinlösung mit H_2O, die zur Metaphosphimsäure führten.

Substitutionen mit Ammoniak und Aminosäureestern an die Phosphornitrilchloride sind von Schäperkötter[2]) durchgeführt worden. Weiterhin stellte er Additionsprodukte der Phosphornitrilchloride mit tertiären Aminen dar.

Die Einwirkung von Alkohol und Phenol auf Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid wurde von Wissemann[3]) untersucht.

Die Versuche von Grimme[4]) entschieden den Bau der Anlagerungsprodukte tertiärer Amine an die Phosphornitrilchloride. Weiterhin stellte er das Phosphornitrilbromid dar und untersuchte sein Verhalten. Außerdem gab er einen Beitrag zur Lösung der Konstitutionsfrage der Phosphornitrilchloride.

---

[1]) B. 57, 1343, (1924).
[2]) Dissertation Münster 1926.
[3]) Dissertation Münster 1926.
[4]) Dissertation Münster 1926.

Diese Untersuchungen sind mit den beiden wohldefinierten Gliedern $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ durchgeführt worden.

Auf Veranlassung von Professor Schenck versuchte ich die höheren Homologen von $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ darzustellen. Weiterhin versuchte ich den Phosphornitril-Kautschuk mit primären Aminen unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion zu bringen.

Allgemeiner Teil.

Die höheren Homologen der Phosphornitrilchloride.

Außer dem Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid sind von Stokes[5]) noch höhere Homologe mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht dargestellt worden.

Um diese höheren Homologen zu erhalten, verwandelte Stokes das Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid oder ein Gemisch derselben durch Erhitzen auf 250 bis 350° in den Phosphornitril-Kautschuk. Beim Erhitzen dieses Polymerisationsproduktes im Vakuum bis zur beginnenden dunklen Rotglut beobachtete er eine Depolymerisation zu den Chlorphosphorstickstoffen mit den drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht. Dieses Depolymerisationsprodukt unterwarf er der fraktionierten Vakuumdestillation. Der Teil, der bei 13 mm unterhalb 200° überging, bestand aus $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$. Aus dem Rückstand, der oberhalb 200° siedete, isolierte er dann durch 8—10 fraktionierte Vakuumdestillationen die Phosphornitrilchloride mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht.

Die Schmelz- und Siedepunkte dieser Homologen sind nach den Angaben von Stokes folgende:

[5]) Stokes Am. 19, 788 (1897).

Homologe	Schmelzpunkt	Siedepunkt 13 mm	Siedepunkt 760 mm
$(PNCl_2)_5$	40,5—41°	223—224°	
$(PNCl_2)_6$	91°	261—263°	Polymerisation
$(PNCl_2)_7$	—18° flüssig	289—294°	
$(PNCl_2)_x$	—	Bei dunkler Rotglut im Vakuum Depolymerisation.	

G. Römer[6]) hat diesen Versuch wiederholt und gibt an, daß er weder beim Erhitzen des anorganischen Kautschuks auf dunkle Rotglut bei Atmosphärendruck noch beim Erhitzen im Vakuum einen Molekularabbau des Phosphornitril-Kautschuks habe beobachten können. Er erhielt immer eine harte, hornigspröde Masse.

Die Darstellung der höheren Homologen der Phosphornitrilchloride nach Stokes Angaben wurden von mir im Anschluß an die Versuche von G. Römer wieder aufgenommen. Bei allen Versuchen konnte ich zwar einen Molekularabbau beim Erhitzen des anorganischen Kautschuks im Vakuum beobachten, dagegen ist es mir auf keiner Weise gelungen, die Chlorphosphorstickstoffe mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht durch fraktionierte Vakuumdestillationen zu trennen. Sobald die Temperatur von 205—210° erreicht war, trat erneut Polymerisation zum Phosphornitril-Kautschuk ein.

Nach den Angaben von Stokes steigt die Polymerisationstemperatur mit der Reinheit der Chlorphosphorstickstoffe. Aus diesem Grunde kristallisierte ich das Depolymerisationsprodukt öfters aus Benzol um und unterwarf dieses gereinigte Gemisch von Phosphornitrilchloriden der Vakuumdestillation. Aber auch bei dem gereinigten Depolymerisationsprodukt trat immer wieder

[6]) B. 57, 1347 (1924).

Polymerisation ein, sobald die Temperatur auf 205 bis 210° gestiegen war.

Da nach der vorhin angeführten Tabelle von Stokes die Siedepunkte der höheren Homologen bei 13 mm oberhalb 220° liegen, so könnte man sich den dauernden Eintritt der Polymerisation durch die Annahme erklären, daß die Polymerisationstemperatur der Phosphornitrilchloride mit größerem Molekulargewicht als $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ niedriger liegt als bei 255°.

Mit dieser Annahme stehen die Versuche Römers im Einklang. Nach ihm beginnt die Polymerisation des Tri- und Tetraphosphornitrilchlorids bei 255°, während die öligen Verbindungen schon unterhalb 200° in kautschukähnliche Massen übergehen.

Einwirkung von Anilin aus Phosphornitril-Kautschuk bei Gegenwart von Benzol.

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Umsetzungen der beiden wohldefinierten festen Verbindungen $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ ist es sehr interessant, das Verhalten des anorganischen Kautschuks gegen primäre Amine unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen.

Was die Eigenschaften des Phosphornitril-Kautschuks anbetrifft, so gibt Stokes[7]) folgendes an.

Der Kautschuk entsteht durch Erhitzen der niederen Glieder der Phosphornitrilchloride auf 250—350°. Doch ist dieser Vorgang nicht vollständig, weil ein Gleichgewichtszustand eintritt zwischen dem anorganischen Kautschuk und den niederen Gliedern der Phosphornitrilchloride. Die Ausbeute von $(PNCl_2)x$ beträgt un-

[7]) Stokes, Am. 19, 793 (1897).

gefähr 90 %. Der so hergestellte Kautschuk ist im reinen Zustand farblos und durchsichtig, meistens aber durch organische Verunreinigungen dunkel gefärbt. Er ist eine elastische Masse und in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Er quillt in Benzol zum vielfachen des ursprünglichen Volumens auf und bildet eine gallertartige Masse von geringer Kohärenz, die beim Verdunsten des Benzols in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Gegenüber Aether verhält er sich analog, nur daß die Einwirkung nicht so schnell verläuft. Heißes Wasser und Alkali wirken langsam unter Zersetzung. Diese Angaben von Stokes sind von mir nachgeprüft und haben sich als richtig erwiesen.

Da nach G. Römer[8]) die Einwirkung von Anilin auf $(PNCl_2)_3$ und $PNCl_2)_4$ in benzolischer Lösung entsprechend den Gleichungen

$$(PNCl_2)_3 + 12\,C_6H_5NH_2 = 6\,C_6H_5NH_2\,.\,HCl + [PN\,(HNC_6H_5)_2]_3$$

$$(PNCl_2)_4 + 16\,C_6H_5NH_2 = 8\,C_6H_5NH_2\,.\,HCl + [PN\,(HNC_6H_5)_2]_4$$

verläuft, so lag die Vermutung nahe, daß der Phosphornitril-Kautschuk mit Anilin entsprechend der Gleichung:

$$(PNCl_2)x + 4x\,(C_6H_5NH_2) = 2x\,(C_6H_5NH_2\,.\,HCl) + [PN\,(HNC_6H_5)_2)x$$

reagieren würde.

Um den anorganischen Kautschuk auf seine Reaktionsfähigkeit mit Anilin zu prüfen, wurde er vorher von den niederen Gliedern der Phosphornitrilchloride befreit.

Mit gereinigtem anorganischen Kautschuk, frisch destilliertem Anilin und trocknem Benzol als Dispersionsmittel wurde der Versuch durchgeführt. Trotzdem die-

[8]) B. 57, 1346 (1924).

ses Gemisch mehrere Tage lang bis zum Sieden des Benzols erhitzt wurde, fand keine Reaktion statt.

Während der Kautschuk mit Anilin bei Gegenwart von Benzol nicht reagiert, findet bei der Einwirkung von Anilin auf die benzolische Lösung von $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$, wie Römer gezeigt hat, eine Anilidbildung statt.

Einwirkung von Anilin auf Phosphornitril-Kautschuk unter Luftzutritt.

Im Anschluß an die Versuche, das Anilin mit dem Phosphornitril-Kautschuk bei Gegenwart von Benzol zur Reaktion zu bringen, versuchte ich das Anilin mit dem Phosphornitril-Kautschuk bei Abwesenheit von Benzol durch Erhitzen auf 182° umzusetzen.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches bis zum Sieden des Anilins trat Reaktion ein, was am Auftreten des Farbumschlages zu erkennen war. Nach 32stündigem Erhitzen war die Reaktion beendet, weil der anorganische Kautschuk vollständig verschwunden war. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer dunkelblauen Masse.

Da das Anilid des Tri- bezw. Tetraphosphornitrilchlorids farblos ist, so lag infolge der blauen Farbe die Vermutung nahe, daß keine Anilidbildung stattgefunden hatte, sondern die Reaktion ganz anders verlaufen war. Diese Vermutung wurde durch die folgende Untersuchung bestätigt.

Zur Reinigung wurde die Eisessiglösung in Wasser gegossen. Der sich dabei abscheidende blaue Niederschlag wurde dann in einem Soxhletschen Apparate mit Alkohol extrahiert. Nachdem der Alkohol abdestilliert

war, versuchte ich den blauen amorphen Rückstand in eine kristalline Form zu überführen, was mir aber nicht möglich war. Die Substanz war chlorfrei.

Das so gereinigte blaue Pulver wurde analysiert. Aus den im zweiten Teile angeführten Werten geht hervor, daß das Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung besitzt:

$$C_{18}H_{16}N_3O_2P.$$

Es hat bei der Reaktion eine Sauerstoffaufnahme stattgefunden.

Nach dieser Bruttoformel war es zu erwarten, daß durch Sauerstoffzufuhr die Reaktion beschleunigt würde. Daraufhin angestellte Versuche sind im zweiten Teil beschrieben und haben die Erwartung vollkommen erfüllt.

Dieselben Versuche wurden dann mit dem Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid durchgeführt. Die Reaktionsprodukte hatten dasselbe Aussehen und dieselben Analysenwerte wie das Reaktionsprodukt aus dem Phosphornitril-Kautschuk und Anilin.

Von großer Bedeutung war es nun, festzustellen, ob bei dieser tiefgehenden Aenderung im Molekül des Phosphornitrilchlorides ein Abbau zum monomeren Produkt stattgefunden hatte.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der ebullioskopischen Methode durchgeführt. Die kryoskopische Methode war leider nicht verwendbar, da die Löslichkeit der Stoffe in den für die Gefrierpunkts-Methode verwendeten Lösungsmittel nicht genügend groß war. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

I. Das Reaktionsprodukt aus $(PNCl_2)x$ und Anilin. 0,1654 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 19,82 g Azeton um 0,043°; als molare Siedepunktserhöhung des Azetons wurde 1,725° angenommen. Daraus folgt das

Molekulargewicht 334,7. Für die Formel $C_{18}H_{16}N_3O_2P$ ist der theoretische Wert 337.

II. Das Reaktionsprodukt von $(PNCl_2)_3$ und Anilin. 0,2832 g Substanz führten in 26,92 g Azeton eine Siedepunktserhöhung von 0,052° herbei. Dies entspricht einem Molekulargewicht der gelösten Substanz von 349, berechnet für $C_{18}H_{16}N_3O_2P$ 337.

III. Das Reaktionsprodukt aus $(PNCl_2)_4$ und Anilin. 0,129 g Substanz bewirkten in 22,78 g Eisessig eine Siedepunktserhöhung von 0,045°; als molare Siedepunktserhöhung des Eisessig wurde 3,1 angenommen. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 390 statt 337, das der Formel $C_{18}H_{16}N_3O_2P$ entspricht.

Aus diesen Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Anilin auf die Phosphornitrilchloride bei 182° unter Luftzutritt ein Abbau zu einem monomeren Umsetzungsprodukt des Nitrilchlorides stattgefunden hat.

Daß in diesem Körper ein Farbstoff vorlag, ergab sich aus dem Färbversuch, der im zweiten Teil beschrieben ist.

Dieser Farbstoff hat folgende Eigenschaften. Er bildet ein blaues amorphes Pulver und löst sich mit einer schönen stahlblauen Farbe. In verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Azeton, Chloroform, Tetrachloräthan und Anilin ist er mäßig löslich. Unlöslich ist er dagegen in Benzol, Aether und Ligroin. Weiterhin ist der Farbstoff in kaltem Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure löslich, dagegen unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Beim Erhitzen in konzentrierter oder verdünnter Salzsäure löst er sich allmählich auf. Gegen Alkali ist der Farbstoff sowohl in der Hitze als auch in der Kälte beständig. Die Farbe der sauren oder neutralen Lösung schlägt bei der

Zugabe von Alkali in Violett um. In Eisessig gelöst läßt er sich mit Zinkstaub zu einer fast farblosen Lösung reduzieren, wie es nach der Bruttoformel zu erwarten war. Nach der Entfernung des Zinkstaubes oxydiert sich die reduzierte Lösung sofort wieder an der Luft. Einen eindeutigen Schmelzpunkt besitzt der Farbstoff nicht, sondern ein Erweichungsintervall zwischen 60 und 70°.

Da der Farbstoff eine große Aehnlichkeit mit den Indulinfarbstoffen zeigt, besonders in Bezug auf seine Löslichkeit und färberischen Eigenschaften, so könnte man den Einwand erheben, daß der Farbstoff durch phosphorhaltige Stoffe verunreinigt und der Phosphor nicht chemisch gebunden sei. Die Induline werden beim Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat allein an der Luft erhalten. Die Bildung vom Indulinfarbstoff könnte man sich also in folgender Weise entstanden denken.

Beim Erhitzen des Phosphornitrilchlorides mit überschüssigem Anilin bildet sich aus $(PNCl_2)x$ und Anilin das Anilid und Anilinchlorhydrat. Dieses Anilinchlorhydrat reagiert dann mit dem überschüssigen Anilin unter Luftzuführung zur Indulinbildung.

Aus diesem Grunde habe ich das Indulin aus Anilin und Anilinchlorhydrat unter denselben Bedingungen hergestellt und die Eigenschaften des so hergestellten Indulinfarbstoffes mit denen des aus Anilin und Phosphornitrilchlorid hergestellten blauen Farbstoffes verglichen.

Beide lösen sich in denselben Lösungsmitteln. Ein kleiner Unterschied besteht aber in der Farbe der Lösung. Während sich der Indulinfarbstoff mit dunkelvioletter Farbe löst, ist die andere Lösung stahlblau. Ein größerer Unterschied zeigt sich aber in der Basizität der beiden Farbstoffe. Löst man nämlich den Indulin-

farbstoff in Eisessig und gießt diese Lösung unter dauerndem Rühren in Wasser, so bleibt der Indulinfarbstoff in Lösung. Verfährt man aber analog mit dem Farbstoff aus Phosphornitrilchlorid und Anilin, so fällt dieser Körper sofort wieder aus. Er besitzt infolgedessen nicht so stark basische Eigenschaften wie der Indulinfarbstoff.

Daß der Phosphor chemisch gebunden ist und nicht als Verunreinigung vorliegt, geht meines Erachtens noch aus Folgendem hervor.

Der Farbstoff wurde mit konzentrierter Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dieser Behandlung wurde das blaue Pulver analysiert, wobei ich für die einzelnen Elemente wieder dieselben Werte erhielt wie früher.

Außerdem wurde ein Teil des Farbstoffes stundenlang mit einer Sodalösung gekocht. Auch die Analysenwerte der so behandelten Produkte stimmten mit den vorhin erwähnten überein.

Ueber die Konstitution des Farbstoffes aus Phosphornitrilchlorid und Anilin.

Von großer Bedeutung ist es nun, eine Strukturformel aufzustellen, die dem Verhalten des Stoffes vollkommen Rechnung trägt.

Aus der schon öfters erwähnten Bruttoformel $C_{18}H_{16}N_3O_2P$ geht deutlich hervor, daß drei Anilinreste eingeführt worden sind. Da aber in der Formel nur drei Stickstoffatome enthalten sind, so erhebt sich die Frage, ob das Stickstoffatom des Phosphornitrilchlorides oder eines Anilinrestes durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Versuch

mit Phosphorpentachlorid und Anilin unter denselben Bedingungen durchgeführt. Der so hergestellte Körper war chlorfrei und mit dem Farbstoff aus Phosphornitril-Kautschuk und Anilin identisch. Weiterhin wurde von Professor Ott derselbe Versuch mit Phosphoroxychlorid und Anilin durchgeführt. Auch dieses Reaktionsprodukt war identisch mit dem Farbstoff aus dem Phosphornitril-Kautschuk und Anilin. Aus diesen beiden Versuchen geht einwandfrei hervor, daß das Stickstoffatom des Phosphornitrilchlorides durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist.

Die Vermutung von Professor Schenck, daß bei der Farbstoffbildung sich primär das Anilid entsprechend der Gleichung

$$(PNCl_2)_3 + 12\,C_6H_5NH_2 = 6\,C_6H_5NH_2 \,.\, HCl + [PN\,(HNC_6H_5)_2]_3$$

bilden würde, ließ sich durch den folgenden Versuch bestätigen.

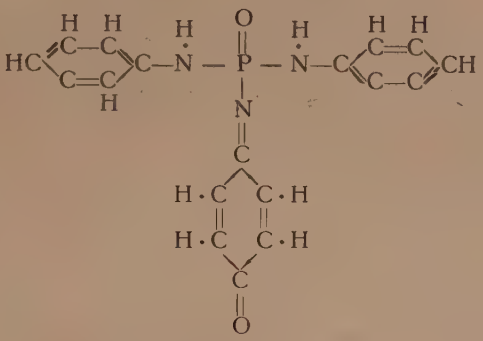
Das Anilid, das aus dem Triphosphornitrilchlorid und Anilin nach dem Verfahren von Römer hergestellt war, wurde mit Anilin auf 182° unter Luftzuführung erhitzt. Auch das dabei erhaltene Reaktionsprodukt war mit dem vorhin erwähnten Farbstoff identisch. Weiterhin wurde noch ein phosphorhaltiger Farbstoff aus dem Toluidid und Anilin hergestellt. Die Anwesenheit von Methylgruppen ließen erwarten, daß ein anderer Farbton auftreten würde. Das Ergebnis des Versuches war ein roter Farbstoff.

Da bei der Reaktion das am Phosphor gebundene Stickstoffatom des Phosphornitrilchlorides durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird, so wird eine Valenz des Phosphors frei und bewirkt dadurch die Bindung des dritten Anilinrestes. Daß der dritte Anilinrest am Phosphor gebunden ist, geht auch einwandfrei aus der

vorhin erwähnten Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Anilin hervor.

Nach der Bruttoformel $C_{18}H_{16}N_3O_2P$ sind im Farbstoffmolekül zwei Sauerstoffatome enthalten. Es wäre also nur noch festzustellen, wie das zweite Sauerstoffatom im Anilinrest gebunden ist.

Die Farbstoffnatur legte die Vermutung nahe, für den Farbstoff folgende Konstitutionsformel



anzunehmen. In diesem Falle wäre nur noch zu beweisen, daß der dritte Anilinrest eine chinoide Bindung enthält.

Um diese chinoide Bindung festzustellen, ließ ich die drei isomeren Monochloraniline auf das Phosphornitrilchlorid einwirken. Falls eine chinoide Bindung vorhanden wäre, dürfte das p-Chloranilin nicht mit dem Phosphornitrilchlorid unter Farbstoffbildung reagieren, da das Wasserstoffatom der p-Stellung durch Chlor ersetzt ist. Da aber das p-Chloranilin bei der Einwirkung auf Phosphornitrilchlorid ebenso reagierte wie o- und m-Chloranilin, so dürfte keine chinoide Bindung vorhanden sein, oder man müßte, was sehr unwahrscheinlich ist, eine Umlagerung annehmen.

Außer dieser Farbstoffbildung mit dem p-Chloranilin

spricht gegen die chinoide Bindung die Tatsache, daß es mir nicht gelungen ist, mit Nitrophenylhydrazin das entsprechende Nitrophenylhydrazon herzustellen.

Vielleicht werden weitere Untersuchungen es ermöglichen, eine Strukturformel zu finden, die auch den Reaktionsverlauf des Phosphornitrilchlorids mit dem p-Chloranilin bei 182° unter Luftzuführung zu erklären gestattet.

Einwirkung von Anilin auf die Phosphornitril-Chloride bei 182° unter Luftabschluß.

Da bei der Farbstoffbildung aus Phosphornitrilchlorid und Anilin eine Sauerstoffaufnahme stattfand, so war zu erwarten, daß die Reaktion ganz anders verlaufen würde, wenn die Einwirkung von Anilin auf die Phosphornitrilchloride bei 182° unter Luftabschluß durchgeführt würde.

Unter dieser Bedingung kann das Stickstoffatom der Phosphornitrilchloride nicht durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Es lag somit die Vermutung nahe, daß in diesem Falle nur die beiden Chloratome durch Anilinreste ersetzt würden. Die Reaktion würde also analog der Anilidbildung der Phosphornitrilchloride von G. Römer verlaufen.

Die daraufhin angestellten Versuche wurden in einer Kohlendioxydatmosphäre mit dem Tri-, Tetraphosphornitrilchlorid und dem Kautschuk durchgeführt. Nach der Befreiung der Reaktionsprodukte von dem Anilinchlorhydrat und dem überschüssigen Anilin wurden die Körper aus dem Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid zur völligen Reinigung zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Diese gereinigten chlorfreien Körper wurden dann ana-

lysiert. Die gefundenen Werte für Stickstoff und Phosphor stimmten mit den Werten des von G. Römer dargestellten Anilides überein. Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid reagierten also mit Anilin unter Luftabschluß bei 182° entsprechend den Gleichungen:

$$(PNCl_2)_3 + 12\,C_6H_5NH_2 = 6\,C_6H_5NH_2 \,.\, HCl + [PN(HNC_6H_5)_2]_3$$

$$(PNCl_2)_4 + 16\,C_6H_5NH_2 = 8\,C_6H_5NH_2 \,.\, HCl + [PN(HNC_6H_5)_2]_4$$

Während der Schmelzpunkt des trimeren Anilids bei 265° liegt, schmilzt das tetramere Anilid bei 242°.

Die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte mit denen von Grimme[9]) liess erwarten, dass trotz der starken Erhitzung während der Darstellung kein Abbau zum monomeren Anilid stattgefunden hatte. Diese Vermutung wurde durch die Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt.

Die Bestimmungen wurden nach der ebulioskopischen Methode durchgeführt. Die kryoskopische war nicht verwendbar, da die Anilide in der Kälte weder in Benzol noch in Eisessig, seinen einzigen Lösungsmitteln, gut löslich sind. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

I. Anilid aus dem Triphosphornitrilchlorid, $[PN(HNC_6H_5)_2]_3$. 0,5878 g Anilid in 29,00 g Eisessig, Siedepunktserhöhung 0,09°; als molare Siedepunktserhöhung wurde 3,1 angenommen. Daraus folgt als Molekulargewicht des Anilids 698,2, für $[PN(HNC_6H_5)_2]_3$ ist der theoretische Wert 687.

II. Anilid aus Tetraphosphornitrilchlorid, $[PN(HNC_6H_5)_2]_4$ 0,5906 g Substanz bewirkten in 20,36 g Eisessig eine Siedepunktserhöhung von 0,104°. Dies entspricht

[9]) Dissertation Münster 14 (1926).

einem Molekulargewicht von 864,6, während der theoretische Wert 918,8 beträgt.

Ein ganz anderes Verhalten zeigte das Anilid aus dem Phosphornitril-Kautschuk. Dasselbe löste sich in Eisessig nicht, dagegen in Benzol. Zur Reinigung wurde es in warmem Benzol gelöst und dann unter Zugabe von Alkohol zu der Lösung ausgefällt. Dieses Anilid war nicht kristallin, sondern amorph. Die Analysenwerte von Stickstoff und Phosphor entsprachen wieder der Formel des Anilides.

Dieses Anilid schmilzt unter schwacher Bräunung zwischen 236—242°.

Die Molekulargewichtsbestimmungen dieses Anilides führten zu keinem einwandfreien Resultat. Nach der Schnellmethode von Rast[10]), wobei ich als Lösungsmittel Phenol verwandte, erhielt ich Werte, die dem monomeren Anilid entsprachen.

Als diese Werte mittels der gewöhnlichen kryoskopischen Methode kontrolliert wurden, fand ich Werte, die viel zu niedrig waren. Die Bestimmungen dieser Methode ergaben 76,84 und 77 statt 235. Vielleicht rühren diese zu niedrigen Werte daher, dass eine Spaltung eingetreten ist.

Trotzdem die zu niedrigen Werte gefunden wurden, hat meines Erachtens bei der Anilidbildung aus dem Kautschuk und Anilin ein Molekularabbau zum monomeren Anilid stattgefunden.

---

[10]) B. 55, 1051 (1922).

Experimenteller Teil.

Beschreibung der Versuche.

Höhere Homologe des Phosphornitrilchloride.

Das Triphosphornitrilchlorid bezw. Tetraphosphornitrilchlorid läßt sich, wie im ersten Teil besprochen, durch Erhitzen auf 250—350° in eine kautschukähnliche Masse verwandeln. Unterwirft man diesen anorganischen Kautschuk der Vakuumdestillation, so findet nach Stokes eine Depolymerisation zu den niederen Gliedern der Phosphornitrilchloriden statt. Die einzelnen Glieder trennte er durch 8—10 Vakuumdestillationen.

Wir folgten dieser Vorschrift. Zur Darstellung der Phosphornitrilchloride mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht wurden 50 g Triphosphornitrilchlorid in ein Glasrohr eingeschmolzen und 1¼ Stunde auf 302° erhitzt. Der entstandene Phosphornitril-Kautschuk wurde in ein rechtwinklig gebogenes Verbrennungsrohr gefüllt. Dieses Rohr wurde mit einer Vorlage verbunden, evakuiert und dann von vorn nach hinten bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Hierbei fand ein Molekularabbau des Phosphornitril-Kautschuk zu den niederen Gliedern statt. Die Ausbeute dieses Gemisches, das vollständig dem Triphosphornitrilchlorid glich, betrug 49 g = 98 % der Theorie. Der geringe schwarze Rückstand rührte von organischen Verun-

reinigungen her. Zur Trennung der einzelnen Homologen wurde dann das Destillat fraktioniert destilliert, wobei die Hälfte unterhalb 200° bei 13 mm überging und ein Gemisch von $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ war. Der Rückstand, der oberhalb 200° bei 13 mm siedete, war ein Gemisch der Chlorphosphorstickstoffe mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht. Bei der fraktionierten Destillation dieses Rückstandes trat aber Polymerisation ein, sobald die Temperatur von 205—210° erreicht war. Die Destillation wurde daraufhin unterbrochen, wie Stokes es vorschreibt, und das Polymerisationsprodukt solange mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles flüssig geworden war. Die Oelschicht wurde dann vom Wasser im Scheidetrichter getrennt und wieder der fraktionierten Destillation unterworfen. Aber auch jetzt trat wieder Polymerisation ein, als die Temperatur 205—210° betrug.

Da nach Angabe von Stokes die Polymerisationstemperatur mit zunehmender Reinheit steigen sollte, wurde beim zweiten Versuche der Rückstand, der oberhalb 200° bei 13 mm siedete, zweimal aus trocknem Benzol umkristallisiert. Auch bei diesem durch Kristallisation gereinigten Gemisch der Phosphornitrilchloride fand wieder Polymerisation statt, sobald die Temperatur auf 210° gestiegen war.

Trotzdem dieser Versuch von mir öfters wiederholt wurde, war es mir nicht möglich, aus dem Rückstand die Phosphornitrilchloride mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht durch fraktionierte Destillation zu trennen.

Jnfolge der grossen Löslichkeit der einzelnen Homologen der Phosphornitrilchloride in Benzol war eine Trennung durch Kristallisation nicht möglich.

Phosphornitril-Kautschuk und Anilin bei Gegenwart von Benzol.

Im Anschluss an die Versuche, die höheren Polymeren des Tri- und Tetraphosphornitrilchlorides darzustellen, wurden noch eine Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung von Anilin auf den anorganischen Kautschuk unter verschiedenen Bedingungen angestellt.

Es lag die Vermutung nahe, dass der Phosphornitril-Kautschuk mit Anilin bei Gegenwart von Benzol analog wie $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ in benzolischer Lösung reagieren würde entsprechend der Gleichung

$$(PNCl_2)x + 4x\,(C_6H_5NH_2) = 2x\,(C_6H_5NH_2 \,.\, HCl) + [PN\,(HNC_6H_5)_2]x.$$

Da aber die Umwandlung von Triphosphornitrichlorid in die kautschukähnliche Masse nie vollständig ist, wie schon im ersten Teil erwähnt wurde, so muss der Phosphornitril-Kautschuk von den niederen Homologen gereinigt werden.

Weil die niederen Homologen der Phosphornitrilchloride in Benzol löslich sind, wurde der Phosphornitril-Kautschuk öfters mit Benzol behandelt und dann über Natrium getrocknet. Um ihn vom absorbierten Benzol zu befreien, wurde er in einen Vakuumexsikkator über Paraffin gestellt.

5 g des so gereinigten Phosphornitril-Kautschuk wurden mit 200 g trocknem Benzol und der berechneten Menge von 16,5 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Der Zusatz von Benzol hatte den Zweck, eine zu starke Erwärmung zu vermeiden. Daraufhin wurde der Kolbeninhalt 80 stundenlang bis zum Sieden des Benzols am Rückflusskühler erhitzt. Durch die Einwirkung des Benzols war der Phosphornitril-Kautschuk stark gequollen, aber eine Reaktion hatte nicht stattgefunden.

Dasselbe negative Ergebnis erhielt ich, als beim zweiten Versuch der Kolbeninhalt 100 Stunden statt 80 Stunden bis zum Sieden des Benzols erhitzt wurde.

Phosphornitril-Kautschuk und Anilin unter Luftzutritt.

Um aber den Phosphornitril-Kautschuk mit dem Anilin zur Reaktion zu bringen, wurde der Versuch unter etwas anderen Bedingungen wiederholt. Bei diesem Versuche wurde kein Benzol als Dispersionsmittel zugegeben, außerdem wurde die Temperatur auf 182° erhöht.

5 g gereinigten Phosphornitril-Kautschuk wurden mit 30 g frisch destilliertem Anilin in einem Kolben, der mit einem Luftkühler versehen war, bis zum Sieden des Anilins erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde an der auftretenden Färbung erkannt, daß eine Reaktion stattfand. Die Farbe der Flüssigkeit ging allmählich von braun über violett in dunkelblau über. Nach 26stündigem Erhitzen war der Phosphornitril-Kautschuk vollständig verschwunden. Die Reaktion war also beendet. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer dunkelblauen Masse, die von zahlreichen glänzenden Kristallen durchsetzt war, die sich als Anilinchlorhydrat erwiesen. Die dunkelblaue Masse wurde in heißem Eisessig gelöst und die Lösung unter dauerndem Rühren mit einem Glasstab in Wasser filtriert. Das sich hierbei abscheidende Produkt war noch klebrig und infolgedessen wurde diese Operation noch einmal wiederholt. Dieser ziemlich pulverige blaue Niederschlag wurde mit Wasser solange gewaschen, bis der Eisessig-

geruch fast vollständig verschwunden war. Die letzten Spuren des Eisessigs wurden durch längeres Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Natronlauge entfernt. Dann extrahierte ich das blaue Pulver mit Alkohol im Soxhlethapparat. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Verdunsten des Alkohols ein blauer amorpher Niederschlag ab.

Das Filtrat der ersten mittels Wasser bewirkten Fällung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, das sich dem Siedepunkte nach als Anilin erwies.

Obgleich bei der Farbstoffbildung alle Chloratome durch Anilinreste ersetzt sind, so erkennt man sofort, daß in diesem Falle der Reaktionsverlauf ganz anders ist, als bei der Anilidbildung aus $(PNCl_2)_3$ bezw. $(PNCl_2)_4$ und Anilin in benzolischer Lösung.

Nach der Analyse ergab sich für den Farbstoff die Zusammensetzung

$C_{18}H_{16}N_3O_2P$.

0,2404 g Substanz : 0,03714 g NH_3 (Kjeldahl) = 0,0305 g N_2. — 0,3204 g Substanz : 0,1059 g $Mg_2P_2O_7$ — 0,1175 g Substanz : 0,2738 g CO_2, — 0,1511 g Substanz : 0,0747 g H_2O.

Als Mittel mehrerer Analysen wurde gefunden: N = 12,48 %, P = 9,076 %, C = 63,61 %, H = 5,53 %.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_3O_2P$; N = 12,46 %, P = 9 . 20 %, C = 64,04 %, H = 4,78 %.

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden nach der Chromschwefelsäure-Methode durchgeführt. Die Methode von Dennstedt war nicht verwendbar, da bei der Verbrennung mit Kupferoxyd keine vollständige Oxydation zu CO_2 stattfand.

Die Ausbeute an Farbstoff betrug 13 g = 89,65 % der Theorie.

Zur Kontrolle, ob der blaue Farbstoff nicht durch phosphorhaltige Nebenprodukte verunreinigt sei, wurde ein Teil der Substanz mit Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem der Farbstoff dann sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet war, wurde er wieder analysiert. Die Werte stimmten mit den ersten Analysenwerten überein und waren folgende:

0,4424 g Sbst. : 0,06797 g NH_3, —.
0,2063 g Sbst. : 0,0676 g $Mg_2P_2O_7$. —
0,2656 g Sbst. : 0,6204 g CO_2.
N gef. 12,64 %, P gef. 9,13 %, C gef. 63,72 %
N ber. 12,46 %, P ber. 9,20 %, C ber. 64,04 %

Da bei der Bildung des neuen Körpers eine Sauerstoffaufnahme stattfand, so war zu erwarten, daß durch Sauerstoffzufuhr und durch Katalysatoren z. B. $CuSO_4$ die Reaktion beschleunigt werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurde durch das Gemisch von 5 g gereinigtem Phosphornitril-Kautschuk und 30 g frisch destilliertem Anilin während der Reaktion dauernd Luft gesaugt. Außerdem hatte ich eine Messerspitze voll wasserfreies Kupfersulfat als Katalysator zugegeben. Die Reaktion war schon nach 8 statt 26 Stunden beendet.

Die Reinigung des Reaktionsproduktes von dem überschüssigen Anilin und Anilinchlorhydrat, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, kann man in folgender Weise durchführen.

Man erwärmt die nach dem Erkalten erstarrte Masse mit verdünnter Salzsäure (1:4) und nutscht den blauen Niederschlag ab. Den Niederschlag wäscht man

solange mit warmem Wasser, bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Dann extrahiert man den Farbstoff mit Alkohol in einem Soxhleth'schen Apparat. Die alkoholische Lösung läßt man verdunsten, wobei der Farbstoff als ein blauer Ueberzug zurückbleibt. Auch diese Analysenwerte stimmten mit den vorhin genannten überein.

0,3456 g Sbst. : 0,05332 g NH_3, —
0,3023 g Sbst. : 0,0986 g $Mg_2P_2O_7$. —
0,2069 g Sbst. : 0,480 g CO_2.
N gef. : 12,69 %, P gef. : 9,09 %, C gef. : 63,29 %.
N ber. : 12,46 %, P ber. : 9,20 % C ber. 64,04 %.

Dieselben Versuche führte ich mit $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ durch. Die Reaktionsprodukte waren mit dem Farbstoff aus Phosphornitril-Kautschuk und Anilin, wie aus den Molekulargewichtsbestimmungen, die im I. Teil angeführt sind, und aus den Analysenwerten hervorgeht, identisch.

Für den Farbstoff aus $(PNCl_2)_3$ und Anilin wurden folgende Werte gefunden:

0,2966 g Sbst. : 0,0458 g NH_3, — 0,22 g Sbst.:
0,0746 g $Mg_2P_2O_7$, — 0,1282 g Sbst. : 0,2995 g CO_2.
N gef. : 12,71 %, P gef. : 9,45 %, C gef. : 63,74 %.
N ber. : 12,46 %, P ber. : 9,20 %, C ber. : 64,04 %.

Der Farbstoff aus $(PNCl_2)_4$ und Anilin ergab folgende Werte:

0,3686 g Sbst. : 0,05502 g NH_3. — 0,1838 g Sbst. :
0,0621 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2247 g Sbst. : 0,5224 g CO_2.
N gef. : 12,28 %, P gef. : 9,417 %, C gef. : 63,42 %
N ber. : 12,46 %, P ber. : 9,20 % C ber. : 64,04 %.

Die Vermutung, daß das Anilid aus $(PNCl_2)_3$ und

Anilin denselben Farbstoff liefern würde, wurde durch den Versuch bestätigt.

Zu diesem Zwecke wurde erst das Anilid aus $(PNCl_2)_3$ und Anilin in benzolischer Lösung hergestellt. Dieses Anilid wurde dann unter denselben Bedingungen mit Anilin und Anilinchlorhydrat zur Reaktion gebracht. Der gereinigte Farbstoff hatte dieselbe Farbe wie der vorhin erwähnte Farbstoff. Auch die Analysenwerte stimmen mit ihm überein.

Die Werte für Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff sind folgende:

0,2458 g Sbst. : 0,03732 g NH_3. — 0,2108 g Sbst.: 0,0696 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1614 g Sbst. : 0,3812 g CO_2.
N gef. : 12,49 %, gef. : 9,203 %, C gef. : 64,43 %,
N ber. : 12,46 %, P ber. : 9,20 %, C ber. : 64,04 %.

Um einen Farbstoff mit zwei Toluidinresten und einem Anilinrest zu erhalten, wurde der Versuch mit Toluidid, das aus $(PNCl_2)_3$ und o-Toluidin hergestellt war, o-Toluidinchlorhydrat und Anilin durchgeführt. Bei dieser Reaktion wurde ein roter Farbstoff erhalten.

An Werten für Phosphor und Stickstoff wurden gefunden:

0,2359 g Sbst. : 0,03373 g NH_3. —
0,2121 g Sbst. : 0,0652 g $Mg_2P_2O_7$.
N gef. : 11,76 %, P gef. : 8,57 %.
N ber. : 11,44 %, P ber. : 8, 45 %.
für die Formel $C_{20}H_{22}N_3O_2P$.

Falls,wie schon im I. Teil besprochen, das Stickstoffatom ersetzt wurde, so mußte sich die Reaktion auch mit Phosphorpentachlorid durchführen lassen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Phosphorpentachlorid mit 25 g frisch destilliertem Anilin versetzt, wobei eine heftige Reaktion einsetzte. Dann wurde der Kolbeninhalt

unter Luftzuführung bis zum Sieden des Anilins erhitzt. Das gereinigte Reaktionsprodukt war chlorfrei und blau gefärbt.

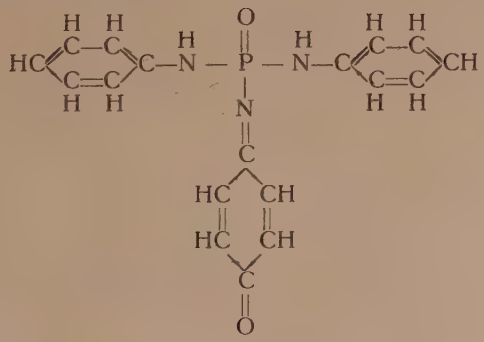
Nach den Analysenwerten von Stickstoff und Phosphor besitzt dieser Körper die Zusammensetzung:

$C_{18}H_{16}N_3O_2P$

0,3684 g Sbst. : 0,0562 g NH_3. —
0,1875 g Sbst.: 0,0616 g $Mg_2P_2O_7$.
N gef. : 12,55 %, P gef. : 9,157 %.
N ber. : 12,46 %, P ber. : 9,20 %.

Im Anschluß an diese Versuche, das Phosphornitrilchlorid mit Anilin zur Reaktion zu bringen, wurden noch Untersuchungen angestellt, die Konstitutionen des Farbstoffes zu bestimmen.

Da das Anilid und Anilin dasselbe Reaktionsprodukt wie $(PNCl_2)x$ und Anilin lieferten, so lag die Vermutung nahe, daß der dritte Anilinrest eine chinoide Bindung enthielte. Der Farbstoff würde dann folgende Konstitution besitzen:



Um diese Annahme zu prüfen, wurden die Versuche mit o- und m-Chloranilin in derselben Weise durchgeführt wie beim anorganischen Kautschuk und Anilin.

Da das p Chloranilin ein fester Körper ist, so wurde bei diesem Versuche Chlornaphthalin als indifferente Flüssigkeit zugegeben, um eine gleichmäßige Erhitzung des Kolbeninhalts zu ermöglichen. Zur Reinigung wurde der Kolbeninhalt mit Salzsäure versetzt und dann solange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis kein Chlornaphthalin mehr überging. Von dem überschüssigen Chloranilin und Chloranilinchlorhydrat wurde der Farbstoff in der bekannten Weise gereinigt.

Nach der angenommenen Konstitutionsformel durften nur das o und m Chloranilin mit dem Phosphornitril-Kautschuk reagieren, dagegen das p Chloranilin nicht. Es wäre aber möglich, sich die Farbstoffbildung durch eine Umlagerung zu erklären. Aus diesem Grunde versuchte ich die chinoide Bindung mit Hilfe von Nitrophenylhydrazin nachzuweisen. Hierzu wurde Nitrophenylhydrazin in wenig Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten essigsauren Farbstofflösung versetzt. Da sich hierbei kein Niederschlag bildete, so ist eine chinoide Bindung sehr wahrscheinlich nicht anzunehmen, weil die meisten Nitrophenylhydrazone schwer löslich sind.

An Werten für Chlor, Phosphor, Stickstoff und Kohlenstoff wurden gefunden:

für o Chloranilin und Phosphornitril-Kautschuk

0,3133 g Sbst. : 0,03816 g NH_3. —
0,1914 g Sbst. : 0,0502 g $Mg_2P_2O_7$. —
0,2199 g Sbst. : 0,2160 g AgCl. —
0,2206 g Sbst. : 0,3912 g CO_2, 0,0824 g H_2O.

N gef. : 10,02 %, P gef. : 7,31 %, Cl gef. : 24,30 %.
C gef. : 48,38 %, H gef. : 4,18 %.
N ber. : 9,54 %, P ber. : 7,04 %, Cl ber. : 24,15 %.
C ber. : 49,05 %, H ber. : 2,98 %.

für m Chloranilin und Phosphornitril-Kautschuk

0,2329 g Sbst. : 0,02777 g NH_3. —
0,1874 g Sbst. : 0,0489 g $Mg_2P_2O_7$. —
0,3325 g Sbst. : 0,6150 g CO_2. —
0,2355 g Sbst. : 0,2355 g AgCl.
N gef. : 9,805 %, P gef. : 7,27 %,
Cl gef. : 24,53 %, C gef. 50,46 %.
N ber. : 9,54 %, P ber. : 7,04 %,
Cl ber. : 24,15 %, C ber. : 49,05 %.

für p Chloranilin und Phosphornitril-Kautschuk

0,3638 g Sbst. : 0,04514 g NH_3. —
0,1947 g Sbst. : 0,0514 g $Mg_2P_2O_7$. —
0,1964 g Sbst. : 0,1928 g AgCl. —
0,2880 g Sbst. : 0,5152 g CO_2, 0,103 g H_2O.
N gef. : 10,21 %, P gef. : 7,36 %,
Cl gef. : 24,28 %, C gef. : 48,8 %, H gef. : 4,00 %.
N ber. : 9,54 %, P ber. : 7,04 %,
Cl ber. : 24,15 %, C ber. : 49,05 %, H ber. : 2,98 %.

Die berechneten Werte beziehen sich auf die Bruttoformel

$$C_{18}H_{13}N_3Cl_3O_2P.$$

Der Kohlenstoffgehalt wurde nach der Dennstedt'schen Methode bestimmt. Da mit Kupferoxyd keine vollständige Verbrennung zu erreichen war, wurden diese blauen Farbstoffe aus den Chloranilinen mit Bleichromat verbrannt.

Weil die Substanzen stickstoff- und chlorhaltig waren, wurde das Verbrennungsrohr folgendermaßen beschickt.

Eine 6 cm lange versilberte Kupferspirale wurde 8 cm tief in die Verbrennungsröhre geschoben. Von der andern Seite wurde dann eine 10 cm lange reduzierte Kupferspirale bis an die Silberspirale eingeführt. Da-

rauf wurde eine 20 cm lange Schicht von grobem Bleichromat und 20 cm grobes Kupferoxyd eingefüllt. Am oberen Ende wurden diese beiden Schichten durch eine kleine federnde Kupferoxydspirale abgeschlossen. Dann folgte eine 10 cm lange Schicht von feinem Bleichromat mit der Substanz. Diese Schicht wurde durch eine 15 cm lange Kupferoxydspirale abgeschlossen.

Der Färbversuch mit dem Farbstoff aus dem anorganischen Kautschuk und Anilin wurde in folgender Weise angestellt. 1 g Farbstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Sulfurierung vollständig war. Diese Lösung wurde in Wasser gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit Natriumkarbonat abgestumpft. Jn diese Lösung brachte ich die Seide hinein. Nach dem Abspülen mit Wasser und Trocknen war der Farbstoff mit hellblauer Farbe auf die Seide gezogen.

Phosphornitrilchloride und Anilin unter Luftabschluß.

5 g Triphosphornitrilchlorid wurden mit 30 g frisch destilliertem Anilin versetzt und die Mischung auf 182° erhitzt. Während der Reaktion wurde im langsamen Strom getrocknetes Kohlendioxyd über das Gemisch geleitet. Nach 2stündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt, um ihn von dem überschüssigen Anilin und dem Anilinchlorhydrat zu befreien, mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) erwärmt und der weiße Niederschlag abgenutscht. Nach sorgfältigem Waschen mit warmem Wasser wurde der Niederschlag getrocknet. Zur Analyse wurde der entstandene Körper zweimal aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 265°.

Nach der Analyse ergab sich für das entstandene Produkt die Zusammensetzung

$[PN(HNC_6H_5)_2]_3$.

0,1523 g Substanz : 0,03416 g NH_3.
0,2118 g Substanz : 0,101 g $Mg_2P_2O_7$.
N gef. : 18,44 %, P gef. : 13,29 %.
N ber. : 18,33 %, P ber. : 13,54 %.

Obgleich die Reaktion bei hoher Temperatur verlief, kommt dieser Verbindung nach der Molekulargewichtsbestimmung die dreifache Größe (687,6) zu. Dieses Anilid ist mit dem Römer'schen identisch. Es besitzt denselben Schmelzpunkt und dieselben Analysenwerte. Auch das Molekulargewicht stimmt mit dem von Prof. Schenk berichtigten Werte überein.

Das Anilid aus dem Tetraphosphornitrilchlorid wurde in völlig gleicher Weise dargestellt. Der Reaktionsverlauf ist derselbe. Nach der Befreiung vom Anilin und Anilinchlorhydrat wurde es zur völligen Reinigung noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Dieses umkristallisierte Anilid gab für Stickstoff und Phosphor folgende Werte:

0,1592 g Substanz : 0,03534 g NH_3.
0,1784 g Substanz : 0,0848 g $Mg_2P_2O_7$.
N gef. : 18,26 %, P gef. 13,25 %.
N ber. : 18,33 %, P ber. 13,54 %.

Der Schmelzpunkt des Anilids des Tetraphosphornitrilchlorids lag bei 242°.

Weiterhin wurde der Versuch mit Phosphornitril-Kautschuk und Anilin unter Luftabschluß durchgeführt. Nach 10stündigem Erhitzen auf 182° war der Phosphornitril-Kautschuk völlig verschwunden und somit die Reaktion beendet. Da das Reaktionsprodukt in Eisessig unlöslich ist, wurde es zur vollständigen Reinigung in

warmem Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Die so gereinigte Substanz wurde dann analysiert.

Nach der Analyse besaß auch dieser Körper die Zusammensetzung

$PN(HNC_6H_5)_2$

0,1479 g Substanz : 0,03313 g NH_3.
0,2136 g Substanz : 0,1024 g $Mg_2P_2O_7$.
N gef. : 18,42 %, P gef. : 13,36 %.
N ber. : 18,33 %, P ber. : 13,54 %.

Die Substanz schmolz unter schwacher Bräunung zwischen 236—242°.

Faßt man nun die Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Eine Trennung der Phosphornitrilchloride mit dem fünf-, sechs- und siebenfachen Molekulargewicht nach den Angaben von Stokes durch fraktionierte Destillation ist mir nicht gelungen.

2. Bei Anwesenheit von Benzol als Dispersionsmittel findet zwischen Phosphornitril-Kautschuk und Anilin keine Anilidbildung statt, im Gegensatz zu $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$.

3. Beim Erhitzen des Kautschuks mit Anilin auf 182° tritt unter Sauerstoffaufnahme eine Farbstoffbildung ein. Diese Reaktion kann durch Sauerstoffzuführung und durch Zugabe von wasserfreiem Kupfersulfat als Katalysator beschleunigt werden. Der Phosphor liegt in diesem Farbstoff nicht als Verunreinigung vor, sondern ist chemisch gebunden.

4. Beim Erhitzen des Kautschuks mit Anilin auf 182° in einer Kohlendioxydatmosphäre findet Anilidbildung statt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck, für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für seine Unterstützung durch erfahrenen Rat meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 14. September 1897 wurde ich, Heinrich Wesselkock, in Westkirchen Krs. Warendorf i. W. als Sohn des Hauptlehrers Bernhard Wesselkock geboren. Nach der Entlassung aus der dortigen Elementarschule besuchte ich das Gymnasium zu Beckum. Jm November 1916 trat ich ins Heer ein und wurde im Februar 1919 aus demselben entlassen. Die Reifeprüfung bestand ich im Herbst 1920 am Paulinischen Gymnasium in Münster. Seit dieser Zeit widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität zu Münster. Jm Wintersemester 1923/24 bestand ich das erste und im Sommersemester 1925 das zweite Verbandsexamen.

Graphische Kunstanstalt Montanus u. Ehrenstein
Spezial-Druckerei für Dissertationen
Fernruf 469 ⌐ Barmen ⌐ Huldastr. 54